

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-217553

(P2001-217553A)

(43)公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51)Int.Cl.⁷

H 05 K 3/46
3/14

識別記号

F I

H 05 K 3/46
3/14

テマコード(参考)
T 5 E 3 4 3
5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-26870(P2000-26870)

(22)出願日 平成12年2月3日 (2000.2.3)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 脇坂 康尋

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 5E343 BB23 BB24 BB25 BB28 BB38

BB44 CC48 CC61 DD22 DD33

DD43 EE36 ER32 GG02 GG08

5E346 CC08 CC32 CC60 DD15 DD17

DD22 GG09 GG17 HH31

(54)【発明の名称】 多層回路基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電気絶縁層と導電体層との密着性が高く、且つパターニング性に優れた多層回路基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面を、1) 過マンガン酸塩又はプラズマと接触させ、次いで乾式メッキすることによって、2) 乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキすることによって、3) 乾式メッキを複数回繰り返した後、湿式メッキをすることによって、又は4) メッキした後、アニーリングすることによって導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法を提供する。

体層は、パターニング性に劣る。そのため所望のインピーダンスやコンダクタンスが得られずノイズを拾いやすくなる。一方表面粗さを小さくすると電気絶縁層と導電体との密着性が低下する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電気絶縁層と導電体との密着性が高く、且つパターニング性に優れた多層回路基板を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究をした結果、脂

10 環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面を、

1) 過マンガン酸塩又はプラズマと接触させ、次いで乾式メッキすることによって、

2) 乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキすることによって、

3) 乾式メッキを複数回繰り返した後、湿式メッキすることによって、又は

4) メッキした後、アニーリングすることによって、上20 記目的を達成できることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(1) 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面を過マンガン酸塩又はプラズマと接触させ、次いで乾式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法、(2) 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面に、乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法、(3)

30 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面に、乾式メッキを複数回繰り返し、次いで湿式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法、(4)

40 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面を過マンガン酸塩又はプラズマと接触させ、乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法、及び(5) メッキした後、アニーリングして導電体層を形成することを含む前記(1)～(4)のいずれかの多層回路基板の製造方法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の多層回路基板の製造方法は、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層(2)の表面を、後記の方法で処理することを含むものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面を過マンガン酸塩又はプラズマと接触させ、次いで乾式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法。

【請求項2】 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面に、乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法。

【請求項3】 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面に、乾式メッキを複数回繰り返し、次いで湿式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法。

【請求項4】 脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有する硬化性樹脂組成物が硬化してなる電気絶縁層の表面を過マンガン酸塩又はプラズマと接触させ、乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキして導電体層を形成することを含む多層回路基板の製造方法。

【請求項5】 メッキした後、アニーリングして導電体層を形成することを含む請求項1～4記載のいずれかの多層回路基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層回路基板の製造方法に関し、さらに詳しくは、電気絶縁層と導電体層との密着性が高く、且つパターニング性に優れた多層回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板もより高密度化が要求されるようになってきている。回路基板の高密度化の一般的な手法として、回路基板を多層化することが良く知られている。多層回路基板は、通常、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上に、電気絶縁層(2)を積層し、該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を形成することによって、必要に応じて、さらに電気絶縁層と導電体回路を数段積層することによって得られる。

【0003】多層回路基板内の導電体回路は、電気絶縁層の全面に、湿式メッキ法、乾式メッキ法などによって、銅などの導電体を被覆し、必要に応じて、レジストなどを用いて所望の回路パターンを形成するようにエッチングして、形成される。電気絶縁層とメッキによって形成された導電体との密着を高めるために、電気絶縁層の表面粗さを大きくすることがよく知られているが、しかし、表面粗さの大きい電気絶縁層上に設けられた導電

【0007】本発明に用いる電気絶縁層(2)は脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を、好適には脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を、硬化してなるものである。該組成物を構成する脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有するオレフィンの重合体である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋かけ環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、通常、熱可塑性のものである。

【0008】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式構造を有するオレフィン(以下、脂環式オレフィンといふことがある。)由来の繰り返し単位を含有する。脂環式オレフィン重合体中の脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくないことがある。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【0009】本発明で用いられる脂環式オレフィン重合体として、極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。

【0010】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって、或いは芳香族オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして該重合体の芳香環部分を水素化することによって得られる。また、極性基を有する脂環式オレフィン重合体は、例えば、1)前記脂環式オレフィン重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、2)極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによって、あるいは3)エステル基などの極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合した後、エステル基を加水分解することによって得られる。

【0011】脂環式オレフィン重合体を得るために使用される脂環式オレフィンとしては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5

メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
【0012】5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、
【0013】ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
【0014】トリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロペンタジエン)、トリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1².5]ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1².5]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1².5]ウンデカ-3-エン、テトラシクロ[7.4.0.1¹⁰.1³.0².7]トリアジカ-2,4,6-11-テトラエン(別名:1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ[8.4.0.1¹¹.1⁴.0³.8]トライデカ-3,5,7,12-11-テトラエン(別名:1,4-メタノ-1,4,4a,5,10a-ヘキサヒドロアントラゼン)、
50

インは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これら共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペ

10 ンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセ
20 ン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2～20のエチレンまたは α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体

20 は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0021】脂環式オレフィン又は／及び芳香族オレフィンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0022】脂環式オレフィン重合体の具体例としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、單環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0023】脂環式オレフィン重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式オレフィン重合体の分子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で、通常1, 000～1, 000, 000、好ましくは5, 000～500, 000、より好ましくは10, 000～250, 000の範囲である。脂環式オレフィン重合体の重量平均分子量(Mw)がこの範囲にあるときには、耐熱性、成形物表面の平滑性などがバランスされ

【0015】テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン(慣用名: テトラシクロドセン)、8-メチル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-エチル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-メチリデン-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-エチリデン-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-ビニル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-プロペニル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-カルボキシ-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、

【0016】8-シクロペンチル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、8-フェニル-1-テトラシクロ[4. 4. 0. 1², 5, 1⁷, 1⁰]ードデカ-3-エン、ペンタシクロ[6. 5. 1. 1³. 6. 0². 7. 0⁹. 1³]ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ[7. 4. 0. 1³. 6. 1¹⁰. 1³. 0². 7]ペンタデカ-4, 11-ジエン、テトラシクロ[6. 5. 0. 1². 5. 0⁸. 1³]トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン、テトラシクロ[6. 6. 0. 1². 5. 1⁸. 1³]テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエンのごときノルボルネン系単量体；

【0017】シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテンのごとき单環のシクロアルケン；ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環式炭化水素系単量体；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系モノマー；などが挙げられる。

【0018】芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0019】脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフ

好適である。

【0024】脂環式オレフィン重合体の分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。上記の重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)の範囲及び測定法は、ノルボルネン系重合体に好適に適合するが、それに限定されるものではない。また、上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式オレフィン重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

【0025】脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50°C以上、好ましくは70°C以上、より好ましくは100°C以上、最も好ましくは125°C以上である。

【0026】硬化性樹脂組成物を構成する芳香族ポリエーテル重合体は、芳香環を有するポリエーテルであって、通常、2, 6-ジメチルフェノールや2, 6-ジフェニルフェノールのごとき2, 6-ジ置換フェノール類を銅(II)アミン錯体のごとき塩基性銅(II)塩の存在下で酸素と反応させて得ることができる。芳香族ポリエーテル重合体としては、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。これらのうち誘電率及び誘電正接が小さい変性ポリフェニレンエーテルが好適である。

【0027】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には硬化剤が配合されていてもよい。硬化剤としては、格別な限定はなく、例えば、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等が用いられ、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性、及び脂環式オレフィン重合体との相溶性の観点でイオン性硬化剤が好ましい。

【0028】イオン性硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン化合物；脂環族ポリアミン化合物；芳香族ポリアミン化合物；ビスアジド化合物；カルボン酸無水物；ジカルボン酸；ジオール化合物；トリオール；多価フェノール；多価アミド化合物；ジイソシアネート化合物；多価エポキシ化合物などが挙げられる。ラジカル性硬化剤としては、例えば、有機ペルオキシドなどが挙げられる。これらの中でも、ジオール化合物、多価フェノール化合物及び常温固体の多価エポキシ化合物が、特に、常温固体の多価エポキシ化合物が好ましい。

【0029】これらの硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合割合は、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体(以下、脂環式オレフィン重合体等といふ。)100重量部に対して、通常5~150重量部、好ましくは15~110重量部、より好ましくは30~

100重量部の範囲である。

【0030】脂環式オレフィン重合体等と硬化剤との硬化反応を促進させるために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することもできる。硬化促進剤は、特に限定されない。硬化剤が、例えば多価エポキシ化合物の場合には、第3級アミン系化合物や三弗化ホウ素錯化合物などが好適である。なかでも、第3級アミン系化合物を使用すると、微細配線に対する積層性、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性が向上する。

10 【0031】これらの硬化促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。硬化促進剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.03~5重量部である。

【0032】硬化助剤は、特に限定されるものではない。例えば、オキシム・ニトロソ系硬化助剤；マレイミド系硬化助剤；アリル系硬化助剤；メタクリレート系硬化助剤；ビニル系硬化助剤等が挙げられる。

20 【0033】これらの硬化助剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合割合は、硬化剤100重量部に対して、通常1~1000重量部、好ましくは10~500重量部の範囲である。

【0034】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には液状エポキシ樹脂が配合されているのが好ましい。液状エポキシ樹脂は、溶剤の不存在下の常温で液体のエポキシ化合物(あるいは樹脂)である。具体的には、フェノール型液状エポキシ樹脂として、CAS 58421-55-9、CAS 9003-85-4、CAS 30621-65-9、CAS 89118-70-7、ジブロモクレジルグリシジルエーテル；アミン型液状エポキシ樹脂として、CAS 28768-32-3、既存化学物質 3-2792、CAS 2095-06-9、CAS 40027-50-7；アルコール型液状エポキシ樹脂として、CAS 34629-78-2、CAS 29611-97-0、CAS 7-343、CAS 9072-62-2、CAS 30499-70-8、CAS 30583-72-3、CAS 1112

40 1-15-6；エステル型液状エポキシ樹脂としては、CAS 27103-66-8、CAS 7195-45-1、CAS 36343-81-4、CAS 36221-25-7、CAS 68475-94-5、CAS 68991-71-9；その他の液状エポキシ樹脂として、CAS 25085-98-7、CAS 29797-71-5、CAS 26616-47-7、CAS 28825-96-9；エポキシ変性液状ゴム(具体的にはエポキシ変性液状ポリブタジエン)、ゴム分散液状エポキシ樹脂、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、フェノ

ールノボラック型液状エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0035】これら液状エポキシ樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる、その配合割合は、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは7~60重量部の範囲である。

【0036】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には、所望に応じて、その他の成分を配合することができる。その他の成分としては、脂環式オレフィン重合体等以外の重合体や配合剤などが挙げられる。

【0037】脂環式オレフィン重合体等以外の重合体としては、例えば、ゴム質重合体や樹脂を挙げることができる。ゴム質重合体は、通常30°C以下のT_gを有する重合体であり、具体例としては、例えば、天然ゴム、ポリイソブチレンゴム、ブチルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソブレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソブレン三元共重合体ゴムのごときジエン系ゴム及びこれらジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・α-オレフィン共重合体、プロピレン・その他のα-オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、α-オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのα-オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、ポリエーテルゴム、アクリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴムなどのスチレン系熱可塑性エラストマー及びそれらの水素添加物；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー；シリコーンゴムなどが挙げられる。

【0038】樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテンなどのポリオレフィン；ナイロン66などのポリアミド；エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体；ポリエステル；ポリカーボネート；アクリル樹脂；ポリイミド；シリコーン樹脂などが挙げられる。

【0039】これらの重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その他の重合体の配合割合は、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下であ

り、その下限は0重量部である。

【0040】配合剤としては、フィラー、難燃剤、難燃助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤などが挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0041】また、配合剤として絶縁抵抗性及び耐剥離性を向上させるために、チオール化合物、特に、分子中に少なくとも二個のチオール基を有する多価チオール化合物が好ましく、さらに分子内にヘテロ環構造を有するものがより好ましい。ヘテロ環の構造としてはトリアジン環構造が好ましい。配線埋め込み性をさらに考慮した場合には特にトリアジンチオール化合物が好ましい。チオール化合物の配合量は、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~10重量部である。配合量が少なすぎると、絶縁抵抗性及び耐剥離性の向上効果が発揮されにくくなり、配合量が多すぎると、耐熱性及び耐薬品性が低下傾向になる。

【0042】電気絶縁層(2)は、通常、内層基板上に形成される。内層基板は、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路層(1)とからなる。内層基板を構成する導電体回路層(1)は、導電性金属などの導電体により形成された電気回路であって、その回路構成などは通常の多層回路基板に用いられているものと同じものが使用できる。内層基板の具体例として、プリント配線基板、シリコンウェハー基板などが挙げられる。内層基板の厚みは、通常50μm~2mm、好ましくは60μm~1.6mm、より好ましくは100μm~1mmである。

【0043】内層基板を構成する電気絶縁層(1)の材料は電気絶縁性のものであれば特に限定されない。電気絶縁層(1)の材料として、例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテルなどを含有する硬化性組成物を、硬化してなるものが挙げられる。また、内層基板は、ガラス繊維などを強度向上のために含有させたものであってもよい。

【0044】内層基板上に電気絶縁層(2)を形成する方法としては、前記の硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液を内層基板上に塗布した後、溶媒を除去乾燥して硬化性組成物の塗布層を形成した後、該組成物を硬化させる方法が一般に採られている。しかし、本発明においては、硬化性樹脂組成物をフィルム又はシートに成形し、そのシート又はフィルムを加熱圧着等により内層基板上に重ね合わせた後に、硬化することによって、電気絶縁層(2)を形成することが好ましい。

【0045】硬化性樹脂組成物をシート又はフィルムに

成形する方法は特に限定されないが、本発明においては溶液キャスト法や溶融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液を支持体に塗布した後に、溶媒を乾燥除去する。

【0046】本発明の硬化性樹脂組成物を溶解又は分散させるために使用する溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0047】これら溶媒のなかでも、微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないものとして、芳香族炭化水素系溶媒や脂環式炭化水素系溶媒のごとき非極性溶媒と、ケトン系溶媒のごとき極性溶媒とを混合した混合溶媒が好ましい。これらの非極性溶媒と極性溶媒の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5:95～95:5、好ましくは10:90～90:10、より好ましくは20:80～80:20の範囲である。

【0048】溶媒の使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液の固形分濃度が、通常5～70重量%、好ましくは10～65重量%、より好ましくは20～60重量%になる範囲である。

【0049】硬化性樹脂組成物の溶媒中への分散又は溶解方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネットックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスペーション、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用した方法などで行うことができる。

【0050】溶液キャスト法に使用する支持体として、樹脂フィルムや金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これら樹脂フィルムの中、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性などの観点からポリエステルフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が好ましい。金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常1μm～150μm、好ましくは2μm～

100μm、より好ましくは3～50μmである。

【0051】塗布方法として、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。また溶媒の除去乾燥の条件は、溶媒の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常20～300℃、好ましくは30～200℃であり、乾燥時間は、通常30秒～1時間、好ましくは1分～30分である。

【0052】フィルム又はシートの厚みは、通常0.1～150μm、好ましくは0.5～100μm、より好ましくは1.0～80μmである。なお、フィルム又はシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離する。

【0053】硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートを内層基板上に積層するには、通常、支持体付きのフィルム又はシートを、該フィルム又はシートが内層基板面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、配線への埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空下で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250℃、好ましくは70～200℃、圧力は、通常0.1～200kg/cm²、好ましくは1～100kg/cm²、圧着時間は、通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間、真空度は通常760mmHg vac.～0.01mmHg vac.、好ましくは300mmHg vac.～0.1mmHg vac.である。

【0054】硬化性樹脂組成物を硬化させるために、通常、硬化性樹脂組成物を加熱する。硬化剤の種類に応じて適宜選択されるが、硬化させるための温度は、通常30～400℃、好ましくは70～300℃、より好ましくは100～200℃であり、硬化時間は、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間である。前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合には、前記支持体が付いたままで、硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させてもよいが、通常は前記支持体を剥がした後に硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させる。

【0055】一方、前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合は、支持体を全て除去し、該フィルム又はシートを硬化させて電気絶縁層(2)を得る。

【0056】本発明の製造方法は、前記電気絶縁層(2)の表面を、1)過マンガン酸塩又はプラズマと接触させた後、乾式メッキすること、2)乾式メッキし、次いで湿式メッキ又は乾式メッキすること、3)乾式メッキを複数回繰り返した後、湿式メッキをすること、を含むものである。

【0057】本発明に用いる過マンガン酸塩としては、

例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸、過マンガナトリウムなどが挙げられる。過マンガン酸塩は、通常、水溶液の状態にして、電気絶縁層の表面に接触させる。過マンガン酸塩水溶液の濃度は、通常0.01~5mol/l、0.005~3mol/lである。電気絶縁層に過マンガナ酸塩を接触させるとときの水溶液温度は、通常10~100°C、好ましくは40~90°Cである。接触時間は、通常0.1~120分、好ましくは1~60分である。過マンガナ酸塩と接触させる方法は特に限定されず、刷毛塗り法、浸漬法、スプレー法などが挙げられる。

【0058】プラズマは、アーク放電の電極間の気体；放電管内の発光部分；コロナなどの高度に電離した気体である。プラズマを発生させるための気体として、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、水素、酸素、窒素、四フッ化炭素、トリフルオロメタン、四塩化炭素などが挙げられる。プラズマと接触させる時間は、特に限定されないが、通常1秒~30分、好ましくは10秒~10分である。

【0059】過マンガナ酸塩又はプラズマのどちらかと接触させることによって、本発明の効果が得られるのであるが、過マンガナ酸塩と接触させた後に、プラズマと接触させることによって、本発明の効果がより一層顕著になる。

【0060】乾式メッキには、真空蒸着、イオンプレーティング、スペッタリング、分子線エピタキシー、イオン注入、イオンビームミキシングのごとき物理蒸着(PVD)；熱CVD、プラズマCVD、光CVDなどの化学蒸着などが挙げられる。これらのうち物理蒸着、特にスペッタリングが好適である。

【0061】スペッタリングの基本的構成は、放電管のごとき真空チャンバー中に、ターゲットと呼ばれる母材(導電体層の元になる物質)を直流又は容量結合で高周波電源に接続して陰極と、導電体層を堆積させる電気絶縁層とを相対して設置し、電気絶縁層に母材を薄膜状に堆積させるものである。スペッタリングの方法としては、直流2極スペッタリング、高周波スペッタリング、マグネットロンスペッタリング、対向ターゲットスペッタリング、ECRスペッタリング、バイアススペッタリング、プラズマ制御型スペッタリング、マルチ・ターゲットスペッタリングなどが挙げられる。これらのうち、直流2極スペッタリング、又は高周波スペッタリングが好適である。スペッタリングするときにかける電力は、通常100W以上、好ましくは600W以上、より好ましくは1100W以上である。スペッタリングの電力を挙げることによって密着性が向上する。

【0062】乾式メッキによって、電気絶縁層(2)の表面に、導電体層を形成する。乾式メッキで形成される導電体層としては、ニッケル、銅、アルミニウム、金、銀、クロムなどの導電性金属で形成されたものが挙げら

れる。乾式メッキは、1回、又は複数回行われる。同じ膜厚の導電体層を得るために、乾式メッキを複数回繰り返し行った場合には、乾式メッキを1回行った場合に比べ、導電体層と電気絶縁層との密着性が向上する。乾式メッキによって形成される導電体層の総厚さは、通常0.01~50μm、好ましくは0.05~20μm、より好ましくは0.2~10μmである。乾式メッキを複数回繰り返して行う場合には、所望の導電体層の厚みを、通常、均等割りした厚みの導電体層を、1回分の乾式メッキで形成させるのが好ましい。乾式メッキを複数回繰り返して行う場合で、1回分の乾式メッキで形成させる導電体層の厚みは、通常0.001~10μm、好ましくは0.01~5μmである。

【0063】乾式メッキのみによって導電体層を得ても良いが、本発明の製造方法においては、乾式メッキし、次いで湿式メッキすることが、導電体層と電気絶縁層との密着性を高めるために好ましい。湿式メッキには、電気メッキ、無電解メッキ、溶融メッキなどが挙げられる。湿式メッキすることによって、乾式メッキで得られた導電体層の上に更に導電体層が堆積される。湿式メッキによって形成される導電体層としては、ニッケル、銅、アルミニウム、金、銀、クロムなどの金属で形成させたものが挙げられる。なお、乾式メッキで形成された導電体層と同じ金属で湿式メッキをすることが好ましい。湿式メッキによって形成される導電体層の厚みは、通常5~50μm、好ましくは10~30μmである。湿式メッキで形成される導電体層の厚みに対する、乾式メッキで形成される導電体層の厚みは、通常0.01~50%、好ましくは0.05~10%である。乾式メッキで形成される導電体層の厚みが薄いと、乾式メッキ後に行う湿式メッキの際にメッキ液によって乾式メッキ層に欠損が生じパターン幅などが不均一になる傾向があり、乾式メッキで形成される導電体層の厚みが厚いとパターンにクラックが発生しやすくなる傾向がある。乾式メッキを行い、次いで湿式メッキを行って形成させる導電体層の総厚みは、通常約5~約52μm、好ましくは約10~約31μmである。

【0064】本発明の好適な製造方法は、前述のごとくメッキをした後、アニーリングすることを含むものである。アニーリングは、メッキによって形成された導電体層の構造を再構築するために行われる。アニーリングの際の温度は、導電体層を形成する導電体の種類によって、適宜、選択されるが、通常20~250°C、好ましくは100~200°Cである。アニーリング時間は、通常1~60分である。

【0065】本発明の製造方法によって得られた基板は、新たに内層基板として、その上に新たに電気絶縁層および導電体回路を幾層にも重層することができる。

【0066】本発明の製造方法によって得られた多層回路基板は、通常、電気絶縁層(2)で仕切られた導電体

回路間をビアで接続して使用される。ビアは、ドリル、レーザーなどの物理的処理によって形成することもできるし、前記硬化性樹脂組成物をマスキングして光で硬化させ未硬化部分を取り除く、いわゆるフォトリソグラフィーによっても形成することができる。これらビア形成方法のうち、絶縁層の特性を低下させず、より微細なビアを形成できるという観点から、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー、UV-YAGレーザー等のレーザーによる方法が好ましい。

【0067】また、上記多層回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になっていてもよい。

【0068】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、〔部〕は、特に断りのない限り〔重量部〕のことである。

【0069】評価及び測定方法

(1) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするグル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(2) 水素化率及びカルボキシル基含有率は、¹H-NMRにより測定した。

(3) ガラス移転温度(T_g)は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

(4) 密着性試験

配線板の内層絶縁層と上層絶縁層のピール強度をJIS C 6481に準拠して、90度剥離試験によって求めた。

(5) パターニング性試験

配線幅30μm、配線間距離30μmで100本の配線パターンを形成し、その配線100本がいずれも形状に乱れが無い場合は”A”、形状に乱れがあるが欠損の無いものを”B”、欠損のあるものを”D”として評価した。

【0070】実施例1

8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ードデカ-3-エンを開環重合し、次いで水素添加反応を行い、数平均分子量(Mn)=31, 200、重量平均分子量(Mw)=55, 800、T_g=約155℃の水素化重合体を得た。得られたポリマーの水素化率は99%以上であった。得られた重合体28部、無水マレイン酸10部及びジクミルパーオキシド3部をt-ブチルベンゼン130部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を300部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させマレイン酸変性水素化重合体を得た。この変性水素化重合体を100℃で20時間真空乾燥した。この変性水素化重合体の分子量はMn=33, 200、Mw=68, 300でT_gは170℃であった。マレイン酸基含有率は25モル%であった。

【0071】前記の変性水素化重合体100部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:アラルダイトAER8049:旭チバ株式会社製)50部、硬化促進剤(1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール)0.1部及び液状エポキシ化合物(商品名:シェルプロック:油化シェルエポキシ株式会社)30部を、キシレン135部及びシクロペントノン90部からなる混合溶媒に溶解させてワニスを得た。

【0072】該ワニスを孔径3ミクロンのテフロン製精密フィルターでろ過した後、ダイコーターを用いて、300mm角の厚さ75ミクロンのポリエチレンナフタレートフィルム(キャリアフィルム)に塗工し、その後窒素オープン中で120℃で210秒間乾燥させ樹脂厚み35ミクロンのキャリアーフィルム付きドライフィルムを得た。

【0073】配線幅及び配線間距離が75ミクロンで、配線層厚さが18ミクロンの導体配線層と、直径0.2mmのメッキスルーホールとが形成された、厚さ0.8mmのコア基板上に、前述のキャリアーフィルム付きド

ライフィルムを、樹脂面が内側となるようにしてコア基板両面に重ね、真空ラミネーターを用いて、真空度1mmHg v a c.、温度150℃、圧力5kgf/cm²で30分間加熱圧着して積層板を得た。得られた積層板をラミネーターから取り出し、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、積層板を窒素オープン中で180℃で60分間加熱して樹脂を硬化させて絶縁層を形成した。

【0074】得られた積層板の、絶縁層部分に、UV-YAGレーザーを用いて直径30ミクロンの層間接続のビアホールを形成した。次いで上記積層板を水洗、乾燥させた後、1000Wのアルゴンプラズマに10分間さらした。次に該積層板を、銅スパッタ処理し、ビアホールの壁面及び積層板表面全面に厚さ0.1ミクロンの銅の薄膜を形成させた。この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次にレジスト非形成部分に電解銅メッキを施し厚さ18ミクロンの電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液にて剥離除去し、レジスト形成部分の下に隠れていたスパッタ銅薄膜を塩化第二銅と塩酸混合溶液により除去して配線パターンを形成した。そして、最後に、170℃で30分間アニール処理をして回路基板を得た。

【0075】2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン0.1部をイソプロピルアルコール100部に溶解させ導電体層前処理溶液を得た。前述まで得られた回路基板を、導電体層前処理溶液に室温で1分間浸漬させた後、90℃で15分間乾燥させた。この処理を施した回路基板を、前述のコア基板として使用

し、前述同様にして絶縁層、導電体層を繰り返し形成し両面合計6層の多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

【0076】比較例

実施例1において銅スパッタ処理を行わなかった他は、実施例1と同様にして多層回路基板を得た。結果を表1に示す。

【0077】実施例2～4

銅スパッタ処理により形成するスパッタ銅薄膜の厚さを0.3、0.5及び0.7ミクロンとした他は実施例1と同様にして多層回路板を得た。評価結果を表1に示す。

実施例5

実施例2において、アルゴンプラズマ処理を1500Wで行った他は実施例2と同様にして多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

*
表1

	過マンガニ酸処理	プラズマ処理	銅スパッタ厚さ [μ]	電解メッキ厚さ [μ]	密着性ピール強度 [gf/cm]	パーニング性
比較例	無し	無し	0.1	1.8	*	D
実施例1	無し	1000W	0.1	1.8	5	A
2	無し	1000W	0.3	1.8	1.6	A
3	無し	1000W	0.5	1.8	5.2	A
4	無し	1000W	0.7	1.8	4.1	A
5	無し	1500W	0.3	1.8	3.7	A
6	無し	1000W	0.15 + 0.15	1.8	4.5	A
7	有り	1000W	0.3	1.8	110	A

* 値が小さすぎて測定不可能。

【0080】表1から、プラズマ前処理を行い、銅スパッタ処理を行うと、密着強度が高いことがわかる。そして銅スパッタ処理を複数回繰り返すことによって密着強度が高くなることがわかる。また銅スパッタ処理前に過マンガン酸塩と接触させ、さらにプラズマと接触させることによって密着強度が特段に高くなることがわかる。

【0081】

【発明の効果】本発明の製法によれば、電気絶縁層と導

電体層との密着性が高く、且つパーニング性に優れた多層回路基板を容易に得られる。本発明の多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピューターや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。